

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 18 日 (18.11.2004)

PCT

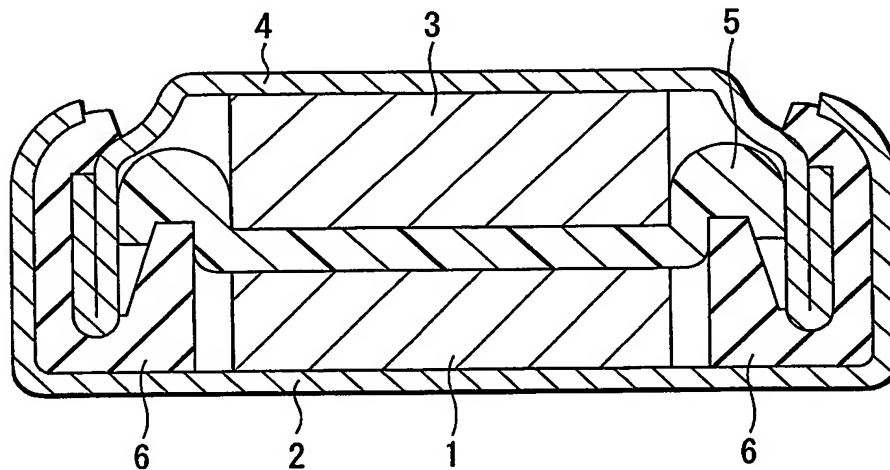
(10) 国際公開番号
WO 2004/100293 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/58, 4/02, 10/40, C22C 13/00, B22F 1/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006473
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 7 日 (07.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-131234 2003 年 5 月 9 日 (09.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 水谷 聡 (MIZUTANI, Satoshi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
井上 弘 (INOUE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 藤島 洋一郎 (FUJISHIMA, Youichiro); 〒160-0022 東京都新宿区新宿 1 丁目 9 番 5 号 大台ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL USING THE SAME

(54) 発明の名称: 負極活物質及びその製造方法、これを用いた非水電解質二次電池



(57) Abstract: An negative active material which comprises an alloy based material containing an element M capable of alloying with lithium and at least one element R selected from the elements having an atomic number of 20 or less (exclusive of H, Li and a rare gas). The above element M comprises, for example, Sn and at least one selected from among Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Zn, In and Ag, and the above element R is, for example, B, C, Al, Si, P or S. The material preferably contains the element R in an amount of 10 to 50 wt %. The incorporation of the element R allows the material to have a low crystalline or an amorphous structure, which results in the smooth entrance and exit of Li. The negative active material has high discharge capacity and also is excellent in the rate of retention of the capacity thereof in charge-discharge cycles.

(57) 要約: 高い放電容量を有し、しかも充放電サイクル時の容量維持率に優れた負極活物質を提供する。Liと合金化が可能な元素Mと、原子番号20以下の元素(H, Liおよび希ガスを除く)から選ばれる少なくとも1種からなる元素Rとを含む合金系材料よりなる。元素Mとしては例えば、Snと、Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Zn, In, Agの中から選ばれる少なくとも1種とを含む。元素Rとしては、B, C, Al, Si, P, Sなどである。元素Rにより低結晶若しくは非晶質構造をすること

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/100293 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

負極活物質及びその製造方法、これを用いた非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、例えばリチウム（Li）と電気化学反応可能な合金系材料（金属間化合物を含む）からなる負極活物質に関するものであり、特に、そのサイクル特性の改良に関する。さらには、その製造方法、およびこれを用いた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

近年、カメラ一体型VTR（ビデオテープレコーダ）、携帯電話あるいはノートパソコンなどのポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。これらの電子機器のポータブル電源として用いられている電池、特に二次電池はキーデバイスとして、エネルギー密度の向上を図る研究開発が活発に進められている。中でも、非水電解質二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池）は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られるため、その改良に関する検討が各方面で行われている。

リチウムイオン二次電池に使用される負極材料としては、比較的高容量を示し良好なサイクル特性を有する難黒鉛化性炭素あるいは黒鉛などの炭素系材料が広く用いられている。ただし、近年の高容量化の要求を考えると、炭素系材料の更なる高容量化が課題となっている。

このような背景から、炭素化原料と作成条件とを選ぶことにより炭素系材料で高容量を達成する技術が開発されている（例えば、特開平8-315825号公報参照）。しかしながら、かかる炭素系材料を用いた場合には、負極放電電位が対リチウムで0.8V～1.0Vであり、電池を構成したときの電池放電電圧が低くなることから、電池エネルギー密度の点では大きな向上が見込めない。さらには、充放電曲線形状にヒステリシスが大きく、各充放電サイクルでのエネルギー

一効率が低いという欠点もある。

一方で、炭素系材料を上回る高容量負極として、ある種の金属がリチウムと電気化学的に合金化し、これが可逆的に生成・分解することを応用した合金材料に関する研究も進められている。例えば、Li-A1合金を用いた高容量負極が開発され、さらには、Si合金からなる高容量負極が開発されている（例えば、米国特許第4950566号明細書等を参照）。

しかしながら、Li-A1合金あるいはSi合金は、充放電に伴って膨張収縮し、充放電を繰り返すたびに負極が微粉化するので、サイクル特性が極めて悪いという大きな問題がある。

そこで、サイクル特性を改善する手法として、合金系材料の表面を導電性の高い材料で被覆することが検討されている（例えば、特開2000-173669号公報、特開2000-173670号公報、特開2001-68096号公報を参照）。これら特許文献に記載される技術では、導電性材料を溶解した有機溶媒中に浸漬したり、あるいはハイブリタイゼーションなどのメカノケミカル反応を用いた手法により導電性材料を合金表面に被覆することで、サイクル特性の改善を図ることが試みられている。

しかしながら、これらの手法を用いた場合においても、サイクル特性改善の効果は十分とは言えず、合金材料における高容量負極の特長を十分に活かしきれていないのが実状である。

発明の開示

本発明は、かかる従来の実状に鑑みて提案されたものであり、高い放電容量を有し、しかも充放電サイクル時の容量維持率に優れた負極活物質を提供することを目的とし、さらにはその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、例えば負極に黒鉛材料を用いた非水電解質二次電池に比べ、高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

本発明による第1の負極活物質は、金属元素および半金属元素のうちリチウムと合金化が可能な元素Mと、原子番号20以下の元素（但し、水素（H）、リチウムおよび希ガスを除く）から選ばれる少なくとも1種の元素Rとを含む合金系

材料であり、元素Rの含有量が10重量%以上50重量%以下のものである。

本発明による第2の負極活物質は、スズ(Sn)と、原子番号20以下の元素(但し、水素、リチウムおよび希ガスを除く)から選ばれる少なくとも1種の元素Rとを含む合金系材料であり、元素Rの含有量が10重量%以上50重量%以下のものである。

本発明による負極活物質の製造方法は、金属元素および半金属元素のうちリチウムと合金化が可能な元素Mと、原子番号20以下の元素(但し、水素、リチウムおよび希ガスを除く)から選ばれる少なくとも1種の元素Rとを含む合金系材料よりなる負極活物質を製造するものであって、元素Mを含む原料と、元素Rを含む原料とを用いて、メカニカルアロイング法により負極活物質を合成する工程を含むものである。

本発明による第1の非水電解質二次電池は、正極および負極と共に、非水電解質を備え、負極は、金属元素および半金属元素のうちリチウムと合金化が可能な元素Mと、原子番号20以下の元素(但し、水素、リチウムおよび希ガスを除く)から選ばれる少なくとも1種の元素Rとを含む合金系材料を含有し、合金系材料における元素Rの含有量は10重量%以上50重量%以下のものである。

本発明による第2の非水電解質二次電池は、正極および負極と共に、非水電解質を備え、負極は、スズと、原子番号20以下の元素(但し、水素、リチウムおよび希ガスを除く)から選ばれる少なくとも1種の元素Rとを含む合金系材料を含有し、合金系材料における元素Rの含有量は10重量%以上50重量%以下のものである。

本発明の第1または第2の負極活物質によれば、元素Rの含有量を10重量%以上とするようにしたので、結晶性を低くもしくは非晶質とすることができ、リチウムの出入りをスムーズにして、充放電効率およびサイクル特性を向上させることができる。また、元素Rの含有量を50重量%以下とするようにしたので、高い容量を得ることができる。

本発明の負極活物質の製造方法によれば、元素Mを含む原料と、元素Rを含む原料とを用いて、メカニカルアロイング法により合成するようにしたので、本発明の第1または第2の負極活物質を容易に製造することができる。

本発明の第1または第2の非水電解質二次電池によれば、本発明の第1または第2の負極活物質を用いるようにしたので、高容量を得ることができると共に、充放電効率およびサイクル特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例で作製したコイン型電池の構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

本発明の一実施の形態に係る負極活物質は、金属元素および半金属元素のうちリチウムと合金化が可能な元素Mと、原子番号20以下の元素（但し、水素，リチウムおよび希ガスを除く）から選ばれる少なくとも1種の元素Rとを含む合金系材料である。なお、元素Mと元素Rとの組み合わせにおいて、元素Mと元素Rとが同一の元素である場合は除くものとする。この合金系材料の特徴は、元素Rを含有することにより、低結晶、若しくは非晶質な構造を有することである。これによりリチウムの出入りをスムーズにし、充放電の効率とサイクル寿命の向上を果たしているものと考えられる。

具体的には、元素Rとしては、前記の通り水素，リチウム，希ガスを除く原子番号20以下のものであれば如何なるものであってもよいが、望ましくは、ホウ素（B），炭素（C），アルミニウム（Al），珪素（Si），リン（P），硫黄（S）等を挙げることができる。この元素Rの割合は、重量比で50%以下であることが望ましい。リチウム不活性な元素Rの割合が前記範囲を超えて多すぎると、従来材料を上回る容量が得られなくなる虞れがある。逆に、元素Rの割合が少なすぎると、十分に低結晶、若しくは非晶質なものが得られない。元素Rの割合としては、さらに望ましくは10重量%以上30重量%以下である。

元素Mについては、例えば11族から15族までの元素のうちの少なくとも1種を含むことが好ましく、具体的には珪素あるいはスズ（Sn）またはそれらの両方を含むことが望ましい。また、元素Mがスズ、珪素のみでは十分なサイクル特性が得られないことから、さらにニッケル（Ni），銅（Cu），鉄（Fe）

、コバルト (C o) 、マンガン (M n) 、亜鉛 (Z n) 、インジウム (I n) 、銀 (A g) の中から選ばれる少なくとも1種を元素Mとして含み、これらとスズ (または珪素) とを含む混合物、若しくは化合物とすることが望ましい。また、低結晶化の目的から、上記の元素以外での元素で11族から15族に属する元素を1種以上含むものであってもよい。

このような合金系材料の具体例としては、例えば20Fe-75Sn-5B, 30Co-60Sn-10C, 35Cu-50Sn-15P, 30Zn-50Sn-20Al (数値は、いずれも各元素の割合を重量比で表す。) 等を挙げることができる。

負極活物質としては、このような組成を有する合金系材料の粉体、あるいは微粒子を使用する。負極活物質の比表面積は、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積が $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満であると、電解液等との接触が不十分なものとなって、高容量を確保することが難しく、逆に比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えると、容量維持率の低下が見られ、サイクル特性が劣化してしまうからである。なお、比表面積の測定は、例えばMountech社製、商品名 Hmmodel-1208 を用いてBET (Brunauer Emmett Teller) 法により行う。

また、この負極活物質である合金系材料は、リチウムなどと反応し得る反応相を含んでいるが、この反応相の結晶性が高すぎると容量維持率が低下する。本発明では、この反応相の結晶性の指標として、例えばRigaku社製RAD-1 ICを用い、挿引速度を $1^\circ / \text{min}$ 、特定X線をCuK α 線としたX線回折分析により得られる回折ピークの半値幅を基準とする。この測定において、この反応相に対応する回折ピークの半値幅は、回折角 2θ で 0.5° 以上であることが好ましい。半値幅が 0.5° 以上であるようなブロードなピークとなる低結晶、あるいは明瞭なピークが見出せないような非晶質のときに容量維持率を確保することができ、サイクル特性が向上するからである。逆に、この半値幅が 0.5° 未満であるような十分に低結晶若しくは非晶質なものが得られない場合には、容量維持率が低下し、サイクル特性が不十分なものとなる。より好ましくは、この半値幅が 1° 以上、さらに好ましくは半値幅が 5° 以上である。

X線回折分析におけるリチウムと反応し得る反応相に対応するピークは、リチ

ウムとの電気化学的反応の前後におけるX線回折チャートを比較することにより容易に特定することができる。リチウムとの電気化学的反応の後に変化したピークがリチウムと反応し得る反応相に対応するピークである。通常、反応相のピークは、 $2\theta = 30^\circ \sim 60^\circ$ の間に見られる。

この負極活物質は、前記条件を満たしていれば結晶性の金属間化合物であっても良いが、低結晶の化合物であることが好ましく、非晶質の化合物であることがより好ましい。ここでいう低結晶、あるいは非晶質は、前述のリチウムと反応し得る反応相の場合には対応するピークの半値幅を指標として判定することができるが、負極活物質自体の結晶性については、結晶組織を透過型電子顕微鏡により直接観察することによって判定することができる。

上述の負極活物質は、粒体あるいは微粒子として用いられるが、その粒度分布については、細かいものの方が良好な特性が得られる。粒度分布は、望ましくはメジアン径が $50\mu\text{m}$ 以下であるが、さらに望ましくは 100nm 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下である。

上述の負極活物質の製造方法としては、各種熔融法を用いてもよいが、得られる合金系材料の結晶性等を考慮すると、メカニカルアロイング法により作製することが望ましい。製造装置としては、この原理を用いた装置であれば、如何なるものを用いてもよい。具体的には遊星ボールミル装置やアトライター等を使用することができる。

また、合金化する際には、元素の単体を混合してメカニカルアロイングを行ってもよいが、例えば含有元素の一部、若しくは全てが合金化しているものを用い、これに対してメカニカルアロイングを行った方がより優れた特性のものを得ることができる。最も好ましくは、元素R以外の元素の少なくとも一部を予め合金化しておき、これに元素Rを加えてメカニカルアロイング法により合金化することである。なお、原料である合金の形態は粉体であっても塊状であってもよく、これらは混合原料を電気炉、高周波誘電炉、アーク溶解炉等で溶解し、その後凝固させることで得ることができる。粉体として得るためには、ガスアトマイズ、水アトマイズ等の各種アトマイズ法や各種ロール法で得られたものを粉碎して用いてもよい。

上述の負極活物質は、非水電解質二次電池の負極に用いることができる。非水電解質二次電池は、負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、非水電解質とを備えるが、この負極活物質として本発明の負極活物質（合金系材料）を用いる。このとき、負極には、上記の合金系材料の他、熱分解炭素類、コークス、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、活性炭、カーボンブラック類等の炭素質材料を負極活物質として併用してもよい。また、負極は、充放電に寄与しない材料を含んでいてもよい。このような材料から負極を形成する場合には、公知の結着剤等を用いることが可能である。

非水電解質としては、例えば、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液、リチウム塩を含有させた固体電解質、有機高分子に非水溶媒とリチウム塩を含有させたゲル状電解質のいずれも用いることができる。

非水電解液は、例えば、有機溶媒とリチウム塩とを適宜組み合わせて用いることが可能である。有機溶媒は、いわゆるリチウム二次電池に用いられるものであればいずれも使用可能であるが、例示するならば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等を挙げることができる。

固体電解質としては、例えばリチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質のいずれも用いることができる。無機固体電解質としては、窒化リチウム、よう化リチウム等が挙げられる。高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、高分子化合物としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系、アクリレート系等を単独あるいは分子中に共重合、または混合して用いることができる。

ゲル状電解質のマトリックス高分子としては、上記非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子が利用できる。例えば、ポリビニリデンフルオ

ロライドやポリ（ビニリデンフルオロライドー α -ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子、ポリアクリロニトリル等を使用できる。特に、酸化還元安定性の観点から、フッ素系高分子を用いることが望ましい。ゲル状電解質では、上記マトリックス高分子に電解質塩を含有させることによりイオン導電性を付与する。

上記各電解質に用いられるリチウム塩は、リチウム二次電池に用いられるものであれば、いずれも使用可能である。例えば LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiCl , LiBr 等である。

正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物、また特定のポリマー等を正極活物質とし、これを公知の導電剤及び結着剤と混合した合剤を集電体上に塗着することにより作製することができる。正極活物質としては、例えば、 Li_xMoO_2 （式中、 M は一種以上の遷移金属を表し、 x は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属 M としてはコバルト、ニッケル、マンガン等が好ましい。このようなりチウム複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中、 x , y は電池の充放電状態によって異なり、通常 $0 < x < 1$, $0.7 < y < 1.02$ である。）、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物等を挙げることができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を得ることが可能であることから、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。また、リチウムを含有しない TiS_2 , MoS_2 , NbSe_2 , V_2O_5 等の金属硫化物あるいは酸化物を用いることも可能である。さらに正極活物質として、これらの中から複数種を混合して使用してもよい。

なお、電池系内に存在するリチウムは、必ずしも全て正極あるいは負極から供給される必要はなく、電極あるいは電池の製造工程で、電気化学的に正極あるいは負極にドーピングされてもよい。

本発明により作製される電池は、形状について特に限定されることはなく、例えば、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、任意の形状の電池とすることがで

きる。また、その大きさも任意であり、例えば電気自動車用大型電池等にも適用することが可能である。

以下、本発明の具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

(元素Rの添加効果の確認実験)

実施例 1

粉末状の各原材料を乾式混合した後、直径9 mmの鋼玉約400 gを伊藤製作所社製の遊星ボールミルの反応容器中にセットした。原料である元素M (=銅、スズ) と元素R (=ホウ素) の混合比M : R = 8 : 2 (重量比) とし、全体の投入粉末量を10 gとした。秤量した粉末を反応容器中にセットした後、反応容器中をアルゴン雰囲気置換し、回転速度を毎分250回転にセットした。運転時間は10分運転、10分休止を繰り返して、運転時間の合計が20時間になるようにした。メカニカルアロイング反応終了後、反応容器を室温まで冷却して合成された粉末を取り出し、200メッシュのふるいを通して粗粉を取り除き、負極活物質 (合金系材料) を得た。

次に試験用電極の作製を次のようにして行った。上述の負極材料46重量%と黒鉛46重量%を混合して活物質とし、これに導電剤2重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン6重量%を混合し、n-メチルピロリドンを経媒としてスラリー状にした。銅箔集電体上にこれを塗布、乾燥して直径15.2 mmのペレットに打ち抜いた。

得られた試験用電極の対極として金属リチウムを直径15.5 mmに打ち抜いたものを用い、セパレータを挟んでコイン型電池とした。電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶媒にLiPF₆を電解質塩として溶解させたものを用いた。

作製したコイン型電池は、直径が約20 mm、厚みが約1.6 mmである。第1図に、作製したコイン型電池の構成を示す。このコイン型電池は、作製した試験極1を貼り付けた正極缶2と、対極3を貼り付けた負極缶4とをセパレータ5を介して重ね合わせ、ガスケット6を介して周囲をかしめることにより封止してなるものである。

なお、本発明の負極活物質は、本来負極に用いるものであるが、前記コイン型

電池においては、金属リチウムを対極とし、本発明の負極活物質を試験極（正極）としてリチウムとの電気化学反応を行い、サイクル特性を評価した。

実施例 2 ～ 8

元素Mにおいて、スズと組み合わせる元素の種類を変え、他は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

比較例 1 ～ 8

実施例 1 ～ 8 と同様の元素Mを含み、元素Rを含まない負極活物質を調製し、他は実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。

これらコイン型電池のサイクル特性を評価した。サイクル特性は、1 サイクル目の容量に対する 20 サイクル目の維持率をもって評価することとした。結果を表 1 に示す。

いずれの組成においても、元素Rを加えることで反応相の結晶性が低下し、X線回折分析においてリチウムと反応し得る反応相に対応するピークの半値幅が 0.5° 以上となっている。また、比表面積も $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。その結果、容量維持率が 80 % 以上の高いレベルに維持されていることがわかる。元素Rを含まない各比較例では、前記ピークの半値幅が 0.5° 未満であり、容量維持率も低い。

（比表面積に関する検討）

次に、負極活物質である合金系材料の比表面積に関する検討を行った。

実施例 9

先の実施例 2 と同様の組成とし、比表面積 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ として実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。

比較例 9

先の実施例 2 と同様の組成とし、比表面積 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ として実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。

これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表 2 に示す。比表面積が $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えた比較例 9 では、容量維持率の低下が見られた。

（元素Rに関する検討）

実施例 10 ～ 23

元素Mと組み合わせる元素Rの種類を変え、他は実施例1と同様にコイン型電池を作製した。なお、実施例10～14では、元素Mとして、鉄、スズを用い、実施例15～19では、元素Mとしてコバルト、スズを用い、実施例20～23では、元素Mとしてインジウムを加えたものを用いた。

これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表3に示す。いずれの実施例においても、容量維持率が高レベルに維持されていた。

(元素Mと元素Rとの混合比に関する検討)

実施例24～29

元素Mと元素Rとの混合比を変え、他は実施例1と同様にコイン型電池を作製した。これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表4に示す。元素Rの比率が50重量%を超える実施例24や、元素Rの比率が10重量%未満である実施例29では、容量維持率の低下が見られた。

(半値幅に関する検討)

実施例30～34

反応相に対応するピークの半値幅を種々変更し、他は実施例1と同様にコイン型電池を作製した。なお、実施例34については、十分に非晶質であるために半値幅の計測が不可能であった。これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表5に示す。半値幅が大きくなるに従って次第に容量維持率が向上している。

(メジアン径に関する検討)

実施例35～41

メジアン径を種々変更し、他は実施例1と同様にコイン型電池を作製した。これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表6に示す。メジアン径が大きすぎたり小さすぎたりする場合には、容量維持率の低下がみられる。

(アトマイズ法による作製)

実施例42, 43

合金系材料をアトマイズ法により作製し、他は実施例1と同様にコイン型電池を作製した。

比較例10, 11

元素Rを含まない負極活物質をアトマイズ法により作製し、他は実施例1と同様にコイン型電池を作製した。

これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表7に示す。アトマイズ法で作製した場合にも、元素Rの添加による低結晶化が有効であることがわかった。

なお、以上の各実施例においては、本発明の効果をリチウム金属を対極とするコイン型セルを用いて確認したが、同様の効果は円筒型電池でも確認することができた。

(表 1)

	組成	比表面積 m ² /g	半値幅 °	メジアン径 μ m	維持率 %
実施例 1	32Cu48Sn20B	1.2	5	10	88
比較例 1	40Cu60Sn	0.6	0.3	10	40
実施例 2	32Fe48Sn20B	1.5	5	10	89
比較例 2	40Fe60Sn	0.6	0.3	10	42
実施例 3	32Co48Sn20B	1.5	5	10	89
比較例 3	40Co60Sn	0.6	0.3	10	46
実施例 4	32Zn48Sn20B	1.5	5	10	87
比較例 4	40Zn60Sn	0.6	0.3	10	40
実施例 5	32Ni48Sn20B	1.5	5	10	86
比較例 5	40Ni60Sn	0.6	0.3	10	41
実施例 6	32Mn48Sn20B	1.5	5	10	88
比較例 6	40Mn60Sn	0.6	0.3	10	48
実施例 7	32Ag48Sn20B	1.5	5	10	86
比較例 7	40Ag60Sn	0.6	0.3	10	43
実施例 8	32In48Sn20B	1.5	5	10	85
比較例 8	40In60Sn	0.6	0.3	10	41

(表 2)

	組成	比表面積 m ² /g	半値幅 °	メジアン径 μm	維持率 %
実施例 9	32Fe48Sn20B	70	10	0.1	80
比較例 9	32Fe48Sn20B	80	10	0.1	60

(表 3)

	組成	比表面積 m ² /g	半値幅 °	メジアン径 μm	維持率 %
実施例 10	32Fe48Sn20C	1.5	5	10	87
実施例 11	32Fe48Sn20Al	1.5	5	10	89
実施例 12	32Fe48Sn20Si	1.6	5	10	86
実施例 13	32Fe48Sn20P	1.5	5	10	87
実施例 14	32Fe48Sn20S	1.5	5	10	86
実施例 15	32Co48Sn20C	1.5	5	5	86
実施例 16	32Co48Sn20Al	1.5	5	5	85
実施例 17	32Co48Sn20Si	1.5	5	5	84
実施例 18	32Co48Sn20P	1.5	5	5	85
実施例 19	32Co48Sn20S	1.5	5	5	88
実施例 20	30Fe53Sn6In11C	1.5	5	2	91
実施例 21	30Co53Sn6In11C	1.5	5	2	90
実施例 22	29Fe52Sn5In5Zn10C	1.5	5	2	92
実施例 23	29Fe52Sn5In5Zn10C	1.5	5	2	91

(表 4)

	組成	比表面積 m ² /g	半値幅 °	メジアン径 μm	維持率 %
実施例 24	18Fe27Sn55C	2.0	5	10	65
実施例 25	20Fe30Sn50C	1.6	5	10	82
実施例 26	28Fe42Sn30C	1.5	5	10	86
実施例 27	36Fe54Sn10C	1.5	5	10	87
実施例 28	36Fe54Sn10C	1.5	5	10	88
実施例 29	40Fe59.99Sn0.01C	1.2	5	10	60

(表 5)

	組成	比表面積 m ² /g	半値幅 °	メジアン径 μm	維持率 %
実施例 30	36Fe54Sn10C	2.0	0.5	2	80
実施例 31	36Fe54Sn10C	2.0	1	2	85
実施例 32	36Fe54Sn10C	2.0	5	2	90
実施例 33	36Fe54Sn10C	10	25	0.1	94
実施例 34	36Fe54Sn10C	60	—	0.1	97

(表 6)

	組成	比表面積 m ² /g	半値幅 °	メジアン径 μm	維持率 %
実施例 35	36Fe54Sn10C	2.0	5	0.08	70
実施例 36	36Fe54Sn10C	2.0	5	0.1	86
実施例 37	36Fe54Sn10C	2.0	5	0.5	85
実施例 38	36Fe54Sn10C	1.2	5	30	84
実施例 39	36Fe54Sn10C	1.2	5	40	81
実施例 40	36Fe54Sn10C	1.2	5	50	80
実施例 41	36Fe54Sn10C	1.2	5	60	64

(表 7)

	組成	比表面積 m ² /g	半値幅 °	メジアン径 μm	維持率 %
実施例 42	36Fe54Sn10C	2.0	5	1	89
実施例 43	36Cu54Sn10C	2.0	5	1	88
比較例 10	40Fe60Sn	0.6	0.3	1	40
比較例 11	40Cu60Sn	0.6	0.3	1	38

請求の範囲

1. 金属元素および半金属元素のうちリチウム (Li) と合金化が可能な元素Mと、原子番号20以下の元素(但し、水素(H)、リチウムおよび希ガスを除く)から選ばれる少なくとも1種の元素Rとを含む合金系材料であり、
前記元素Rの含有量が10重量%以上50重量%以下であることを特徴とする負極活物質。
2. リチウムとの反応相を含み、この反応相のX線回折分析により得られる回折ピークの半値幅は 0.5° 以上であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極活物質。
3. 前記元素Rとして、ホウ素(B)、炭素(C)、アルミニウム(Al)、珪素(Si)、リン(P)および硫黄(S)の中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極活物質。
4. 前記元素Mとしてスズ(Sn)を含むと共に、更に、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)および銀(Ag)の中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極活物質。
5. 比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極活物質。
6. メジアン径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の負極活物質。
7. スズ(Sn)と、原子番号20以下の元素(但し、水素(H)、リチウムおよび希ガスを除く)から選ばれる少なくとも1種の元素Rとを含む合金系材料であり、
前記元素Rの含有量が10重量%以上50重量%以下であることを特徴とする負極活物質。
8. X線回折分析により 0.5° 以上の半値幅を有する回折ピークが得られることを特徴とする請求の範囲第7項記載の負極活物質。
9. 前記元素Rとして、ホウ素(B)、炭素(C)、アルミニウム(Al)、珪

素 (S i) , リン (P) および硫黄 (S) の中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第7項記載の負極活物質。

10. 更に、ニッケル (N i) , 銅 (C u) , 鉄 (F e) , コバルト (C o) , マンガン (M n) , 亜鉛 (Z n) , インジウム (I n) および銀 (A g) の中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第7項記載の負極活物質。

11. 比表面積が $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第7項記載の負極活物質。

12. メジアン径が $50 \mu \text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第7項記載の負極活物質。

13. 金属元素および半金属元素のうちリチウム (L i) と合金化が可能な元素 M と、原子番号20以下の元素 (但し、水素 (H) , リチウムおよび希ガスを除く) から選ばれる少なくとも1種の元素 R とを含む合金系材料よりなる負極活物質の製造方法であって、

前記元素 M を含む原料と、前記元素 R を含む原料とを用いて、メカニカルアロイング法により負極活物質を合成する工程を含むことを特徴とする負極活物質の製造方法。

14. 前記元素 M はスズ (S n) であることを特徴とする請求の範囲第13項記載の負極活物質の製造方法。

15. メカニカルアロイング法により負極活物質を合成する際に、更に、ニッケル (N i) , 銅 (C u) , 鉄 (F e) , コバルト (C o) , マンガン (M n) , 亜鉛 (Z n) , インジウム (I n) および銀 (A g) の中から選ばれる少なくとも1種を含む原料を用いることを特徴とする請求の範囲第14項記載の負極活物質の製造方法。

16. スズを含む原料として、スズと、ニッケル, 銅, 鉄, コバルト, マンガン, 亜鉛, インジウムおよび銀の中から選ばれる少なくとも1種とを含む合金を用いることを特徴とする請求の範囲第14項記載の負極活物質の製造方法。

17. 正極および負極と共に、非水電解質を備え、

前記負極は、金属元素および半金属元素のうちリチウム (L i) と合金化が可

能な元素Mと、原子番号20以下の元素（但し、水素（H）、リチウムおよび希ガスを除く）から選ばれる少なくとも1種の元素Rとを含む合金系材料を含有し、

前記合金系材料における前記元素Rの含有量は10重量%以上50重量%以下である

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

18. 前記合金系材料はリチウムとの反応相を含み、この反応相のX線回折分析により得られる回折ピークの半値幅は 0.5° 以上であることを特徴とする請求の範囲第17項記載の非水電解質二次電池。

19. 前記合金系材料は、前記元素Rとして、ホウ素（B）、炭素（C）、アルミニウム（Al）、珪素（Si）、リン（P）および硫黄（S）の中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第17項記載の非水電解質二次電池。

20. 前記合金系材料は、前記元素Mとしてスズ（Sn）を含むと共に、更に、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、亜鉛（Zn）、インジウム（In）および銀（Ag）の中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第17項記載の非水電解質二次電池。

21. 前記合金系材料は、比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第17項記載の非水電解質二次電池。

22. 前記合金系材料は、メジアン径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第17項記載の非水電解質二次電池。

23. 正極および負極と共に、非水電解質を備え、

前記負極は、スズ（Sn）と、原子番号20以下の元素（但し、水素（H）、リチウムおよび希ガスを除く）から選ばれる少なくとも1種の元素Rとを含む合金系材料を含有し、

前記合金系材料における前記元素Rの含有量は10重量%以上50重量%以下である

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

24. 前記合金系材料は、X線回折分析により 0.5° 以上の半値幅を有する回折ピークが得られることを特徴とする請求の範囲第23項記載の非水電解質二次電池。

25. 前記合金系材料は、前記元素Rとして、ホウ素(B)、炭素(C)、アルミニウム(Al)、珪素(Si)、リン(P)および硫黄(S)の中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第23記載の非水電解質二次電池。

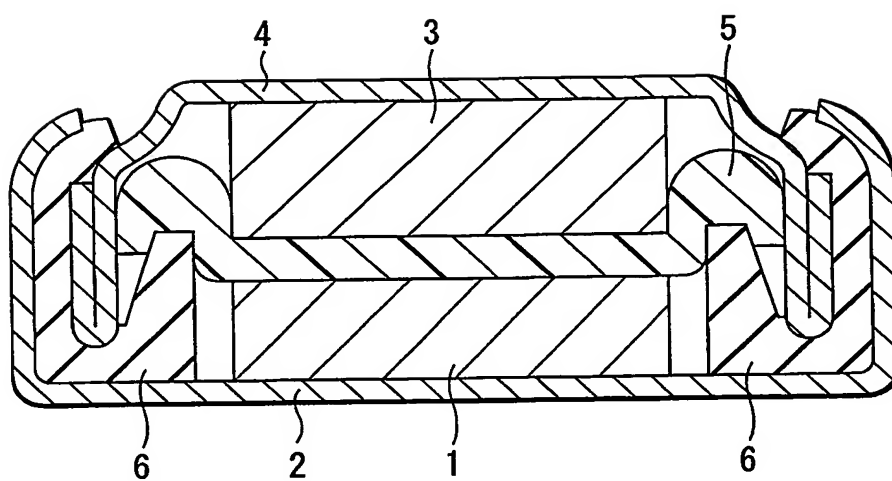
26. 前記合金系材料は、更に、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)および銀(Ag)の中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする請求の範囲第23記載の非水電解質二次電池。

27. 前記合金系材料は、比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第23記載の非水電解質二次電池。

28. 前記合金系材料は、メジアン径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求の範囲第23記載の非水電解質二次電池。

1/1

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40, C22C13/00, B22F1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40, C22C13/00, B22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-102699 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 April, 1999 (13.04.99), Par. Nos. [0021] to [0040] (Family: none)	1-2
X	JP 2000-311681 A (Canon Inc.), 07 November, 2000 (07.11.00), Par. Nos. [0227] to [0233] (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 August, 2004 (09.08.04)

Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006473

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical matter described in claims 1, 3, 4, 7, 9, 10, 17, 19, 20, 23, 25 and 26 cannot be a "special technical feature", since a prior art document, JP 2000-311681 A (Canon Inc.) 2000. 11. 07 describes a negative electrode material comprising $\text{Sn}_{46.8}\text{Co}_{23.6}\text{Si}_{29.7}$ (Si content: 11 wt %) and a secondary cell using the same, as No. 15 in Table 11, and JP 11-102699 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.) 1999. 04. 13 describes a negative active alloy material comprising $\text{Mg}_2\text{SnB}_{1.5}$ (Mg+B content: 35 wt %) and a secondary cell using the same, as Example 2-G in Table 1.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
claims 1 to 2

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006473

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Accordingly, claims 1 to 28 have no "special technical feature", and therefore, it is clear that this international application does not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/58 H01M4/02 H01M10/40 C22C13/00 B22F1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/58 H01M4/02 H01M10/40 C22C13/00 B22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-102699 A (旭化成工業株式会社) 1999. 04. 13, 【0021】～【0040】 (ファミリーなし)	1-2
X	JP 2000-311681 A (キャノン株式会社) 2000. 11. 07, 【0227】～【0233】 (ファミリーなし)	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 08. 2004

国際調査報告の発送日 24. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1, 3, 4, 7, 9, 10, 17, 19, 20, 23, 25, 及び26に記載された技術事項は、例えば先行技術文献であるJP 2000-311681 A (キャノン株式会社) 2000.11.07の表11のNo. 15として、 $\text{Sn}_{46.8}\text{Co}_{23.6}\text{Si}_{29.7}$ (Si含有量11wt%) からなる負極材料及びそれを用いた二次電池について記載されており、JP 11-102699 A (旭化成工業株式会社) 1999.04.13の表1の実施例2-Gとして、 $\text{Mg}_2\text{SnB}_{1.5}$ (Mg+Bの含有量35wt%) からなる合金負極活物質及びそれを用いた二次電池について記載されており、「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1乃至28に「特別な技術的特徴」は存在せず、この国際出願が発明の単一性の要件を満足しないことは明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲1-2

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.